

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59715

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 3 月 5 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/44	M C R			
2/22	M B L			
C 0 9 B 69/10	A			
G 0 1 N 33/545	B			

G 0 3 G 9/ 08 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-223954

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 8 月 26 日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

(72) 発明者 菊地 智江

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

(72) 発明者 神山 幹夫

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

(72) 発明者 林 健司

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩間 芳雄

(54) 【発明の名称】 顔料含有重合体粒子およびその製造方法

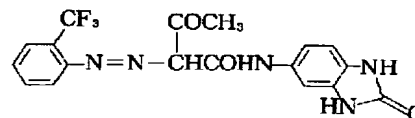
(57) 【要約】

【目的】 小粒径で優れた分光反射特性を有し、耐光性、耐退色性に優れたイエロー顔料含有重合体粒子及びその製造方法、優れた特性を有する電子写真用イエロートナー及び免疫学的診断試薬用担体を提供すること。

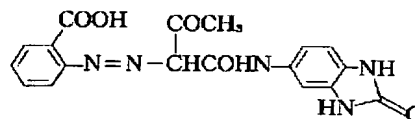
【構成】 下記式 (I) 又は (II) のイエロー有機顔料粒子を含有する重合体粒子であって、重合体がイエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度 (CMC) 未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、式① $0.001 \leq a \leq 0.03$ 式② $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$ [式中、a は、重合開始剤の濃度 (モル/リットル)、b は、単量体成分の濃度 (モル/リットル) を表す。] の条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合し得られたものであるイエロー顔料含有重合体粒子。

【化 1】

式 (I)



式 (II)



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (I) 又は (II) で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を含有する重合体粒子であって、重合体が、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度 (CMC) 未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

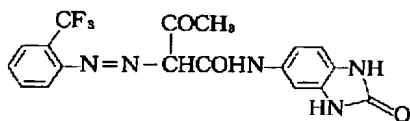
$$\text{式① } 0.001 \leq a \leq 0.03$$

$$\text{式② } 0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$$

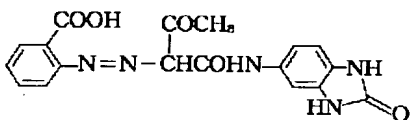
〔式中、a は、重合工程において用いる重合開始剤の濃度 (モル/リットル) を表し、b は、単量体成分の濃度 (モル/リットル) を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合することにより得られたものであることを特徴とするイエロー顔料含有重合体粒子。

【化 1】

式 (I)



式 (II)



【請求項 2】 水系内において分散されたイエロー有機顔料粒子が、一次粒子径の 10 倍以下の粒径を有する凝集粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

【請求項 3】 単量体成分が、親水性モノマーの割合が 0.1~15 重量%である疎水性モノマーと親水性モノマーとを含むものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

【請求項 4】 単量体成分を構成する親水性モノマーが、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第 1 級アミン含有モノマー、第 2 級アミン含有モノマー、第 3 級アミン含有モノマーおよび第 4 級アンモニウム塩含有モノマーよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のモノマーであることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

【請求項 5】 臨界ミセル形成濃度 (CMC) 以上の界面活性剤の存在下で、下記式 (I) 又は (II) で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を分散させて顔料分散液を調製する工程、該顔料分散液を希釈し、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度 (CMC) 未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

$$\text{式① } 0.001 \leq a \leq 0.03$$

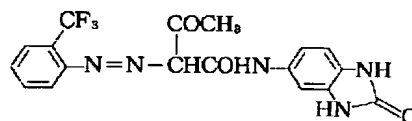
2

$$\text{式② } 0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$$

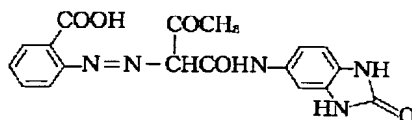
〔式中、a は、重合工程において用いる重合開始剤の濃度 (モル/リットル) を表し、b は、単量体成分の濃度 (モル/リットル) を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合する工程からなることを特徴とするイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

【化 2】

式 (I)



式 (II)



20 【請求項 6】 水系内において分散されたイエロー有機顔料粒子が、一次粒子径の 10 倍以下の粒径を有する凝集粒子であることを特徴とする請求項 5 に記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

【請求項 7】 単量体成分が、親水性モノマーの割合が 0.1~15 重量%である疎水性モノマーと親水性モノマーとを含むものであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

【請求項 8】 単量体成分を構成する親水性モノマーが、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第 1 級アミン含有モノマー、第 2 級アミン含有モノマー、第 3 級アミン含有モノマーおよび第 4 級アンモニウム塩含有モノマーよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のモノマーであることを特徴とする請求項 5~7 のいずれかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1~4 の何れかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子を会合、融着させて得られた粒子からなることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 10】 請求項 1~4 の何れかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子よりなることを特徴とする免疫学的診断試薬用担体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、イエロー顔料含有重合体粒子およびその製造方法、電子写真用イエロートナー並びに免疫学的診断試薬用担体に関する。

【0002】

【発明の背景】 例えば、電子写真用トナーを構成するトナー粒子や免疫学的診断試薬用担体などとして、樹脂 (重合体) と着色剤とが複合化されてなる着色剤含有重

合体粒子が用いられている。

【0003】電子写真用トナーを構成するトナー粒子や免疫学的診断試薬担体のような用途に利用される着色剤含有重合体粒子は、その粒径ができるだけ小さいものであることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 程度の粒径を有する小粒径の着色剤含有重合体粒子の提供が望まれている。

【0004】電子写真用トナーの分野に於いては、小粒径の着色剤含有重合体粒子を会合させてトナー粒子を製造すれば、当該トナー粒子は、いわゆる混練粉碎法等によって製造されたトナー粒子に比べて小粒径でかつ粒度分布の狭いトナーの製造、顔料の分散向上、あるいは形状制御等の観点で優れたものとなることが期待される。

【0005】また、免疫学的診断薬用担体等の分野においては、着色剤含有重合体粒子の小粒径化によって、凝集速度が大きくて感度の高い免疫学的診断試薬が得られることが期待される。

【0006】そこで、本発明者らは、顔料粒子を着色剤とする顔料含有重合体粒子の小粒径化を以下の方法で行った。

①臨界ミセル形成濃度（CMC）以上の界面活性剤の存在下で、顔料粒子を水系に分散させ顔料分散液を調整する。

②得られた顔料分散液を、臨界ミセル形成濃度（CMC）未満に希釈した水系において、少なくとも1種類以上の重合性単量体を添加し、水系析出重合を行い顔料含有重合体粒子を得る。

【0007】しかしながら、顔料を水系に分散することが容易ではなく、特に、顔料がイエロー顔料である場合には、小粒径化がかなり困難であるため、小粒径のイエロー顔料含有重合体粒子の製造は難しかった。

【0008】また、電子写真用トナーとして用いられるイエロー顔料は、色再現性の向上のため、優れた分光反射特性を有することが要求されている。また、色重ね時の混色性やOHPでの投影像の発色を満足するために良好な分光透過特性を示すことが必要であり、さらに、画像が長期にわたり安定した発色を有するために耐光性、耐退色性に優れていることが必要である。

【0009】

【発明の目的】従って、本発明の第1の目的は、小粒径のイエロー顔料含有重合体粒子を提供することにある。

【0010】本発明の第2の目的は、優れた分光反射特性を有し、耐光性、耐退色性に優れているイエロー顔料含有重合体粒子を提供することにある。

【0011】本発明の第3の目的は、優れた特性を有する電子写真用イエロートナーを提供することにある。

【0012】本発明の第4の目的は、優れた特性を有する免疫学的診断試薬用担体を提供することにある。

【0013】

【発明の構成】上記本発明の目的は、

(1) 下記式(I)又は(II)で示される構造を有する

イエロー有機顔料粒子を含有する重合体粒子であって、重合体が、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度（CMC）未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

式① $0.001 \leq a \leq 0.03$

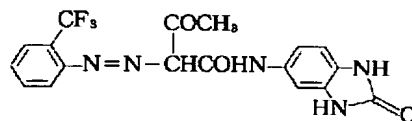
式② $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$

〔式中、aは、重合工程において用いる重合開始剤の濃度（モル／リットル）を表し、bは、単量体成分の濃度（モル／リットル）を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合することにより得られたものであることを特徴とするイエロー顔料含有重合体粒子。

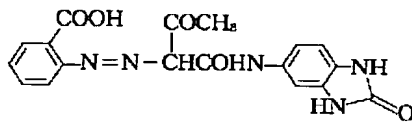
【0014】

【化3】

式(I)



式(II)



(2) 水系内において分散されたイエロー有機顔料粒子が、一次粒子径の10倍以下の粒径を有する凝集粒子であることを特徴とする上記(1)に記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

(3) 単量体成分が、親水性モノマーの割合が0.1～15重量%である疎水性モノマーと親水性モノマーとを含むものであることを特徴とする上記(1)または

(2)に記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

(4) 単量体成分を構成する親水性モノマーが、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第1級アミン含有モノマー、第2級アミン含有モノマー、第3級アミン含有モノマーおよび第4級アンモニウム塩含有モノマーよりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーであることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

(5) 臨界ミセル形成濃度（CMC）以上の界面活性剤の存在下で、下記式(I)又は(II)で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を分散させて顔料分散液を調製する工程、該顔料分散液を希釈し、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度（CMC）未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

式① $0.001 \leq a \leq 0.03$

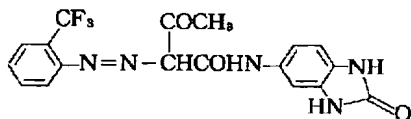
式② $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$

〔式中、aは、重合工程において用いる重合開始剤の濃度（モル／リットル）を表し、bは、単量体成分の濃度（モル／リットル）を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合する工程からなることを特徴とするイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

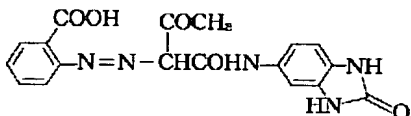
【0015】

〔化4〕

式(I)



式(II)



(6) 水系内において分散されたイエロー有機顔料粒子が、一次粒子径の10倍以下の粒径を有する凝集粒子であることを特徴とする上記(5)に記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

(7) 単量体成分が、親水性モノマーの割合が0.1～15重量%である疎水性モノマーと親水性モノマーとを含むものであることを特徴とする上記(5)または

(6)に記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

(8) 単量体成分を構成する親水性モノマーが、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第1級アミン含有モノマー、第2級アミン含有モノマー、第3級アミン含有モノマーおよび第4級アンモニウム塩含有モノマーよりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーであることを特徴とする上記(5)～(7)のいずれかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

(9) 上記(1)～(4)の何れかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子を会合、融着させて得られた粒子からなることを特徴とする電子写真用トナー。

(10) 上記(1)～(4)の何れかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子よりなることを特徴とする免疫学的診断試薬用担体。

によって達成される。

【0016】以下、本発明について詳細に説明する。

【0017】本発明の記式(I)で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子及び式(II)で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子は、例えば、KET YELLOW 402(DIC製)、KET YELLOW 416(DIC製)として市販されており本発明にお

ができる。

【0018】次に、本発明において用いられる単量体成分について説明する。

【0019】本発明においては単量体成分には、疎水性モノマーが用いられる。

【0020】単量体成分を構成するこれら疎水性モノマーとしては、特に限定されるものではなく従来公知のモノマーを用いることができる。

【0021】具体的には、モノビニル芳香族系、(メタ)アクリル酸エステル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、モノオレフィン系、ジオレフィン系、ハロゲン化オレフィン系、ポリビニル系などのラジカル重合性モノマーを好ましく用いることができる。

【0022】本発明で用いられるビニル芳香族系モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレンなどのスチレン系モノマーおよびその誘導体が挙げられる。

【0023】(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどが挙げられる。

【0024】ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどが挙げられる。

【0025】ビニルエーテル系モノマーとしては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0026】モノオレフィン系モノマーとしては、例えば、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

【0027】ジオレフィン系モノマーとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。

【0028】これらの疎水性モノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0029】また、本発明においては、単量体成分とし

て、上記疎水性モノマーと共に親水性モノマーを用いることができる。用いることができる親水性モノマーは特に限定されるものではないが、例えば、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第1級アミン含有モノマー、第2級アミン含有モノマー、第3級アミン含有モノマー、第4級アンモニウム塩含有モノマーなどであって、得られる重合体の側鎖に極性基を導入しうるモノマーを好ましく用いることができる。

【0030】本発明で用いられるカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステルなどが挙げられる。

【0031】スルホン基含有モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミドプロピルスルホン酸などが挙げられる。

【0032】リン酸基含有モノマーとしては、例えば、 α -フェニルビニルホスホン酸などが挙げられる。

【0033】水酸基含有モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどが挙げられる。

【0034】アミン系及び第4級アンモニウム塩系のモノマーとしては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩などが挙げられる。

【0035】これらの親水性モノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0036】単量体成分に、疎水性モノマーと共に親水性モノマーを用いることにより、重合時における重合速度が大きくなり、また、重合体の分子量制御が容易となる。さらに、重合体中に極性基が導入される結果、電子写真用トナーとして用いる場合において、荷電制御剤などを添加しなくても帯電性の制御を図ることができる。

【0037】単量体成分中に親水性モノマーを含有させる場合、親水性モノマーを、0.1~15重量%含有させることが好ましく、更に好ましくは0.5~12重量%である。親水性モノマーの含有量が0.1重量%未満では、親水性モノマーを用いた上記の効果を十分に達成することができず、一方、含有量が15重量%を超えると、親水性モノマーのみの重合が進行し、ホモポリマーが形成されるので好ましくない。

【0038】また、本発明においては、単量体成分として、架橋性モノマーを存在させることができる。

【0039】これら架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエー

テル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0040】単量体成分に架橋性モノマーを含有させることにより、強度などの特性を向上させることができる。

【0041】次に、本発明においてイエロー有機顔料粒子の分散に用いられる界面活性剤について説明する。

【0042】本発明で用いられる界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素、4,4-ジアゾービス- α -ミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾ-ビス- β -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩；テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウムなどの硫酸エステル塩；オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなどの脂肪酸塩などを挙げることができる。

【0043】本発明の下記式(I)又は(II)で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を含有する重合体粒子であって、重合体が、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度(CMC)未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

$$\text{式①} \quad 0.001 \leq a \leq 0.03$$

$$\text{式②} \quad 0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$$

〔式中、aは、重合工程において用いる重合開始剤の濃度(モル/リットル)を表し、bは、単量体成分の濃度(モル/リットル)を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合することにより得られたイエロー顔料含有重合体粒子(以下、本発明の顔料含有重合体粒子という。)は、臨界ミセル形成濃度(CMC)以上の界面活性剤の存在下で、下記式(I)又は(II)で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を分散させて顔料分散液を調製する工程、該顔料分散液を希釈し、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度(CMC)未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

$$\text{式①} \quad 0.001 \leq a \leq 0.03$$

$$\text{式②} \quad 0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$$

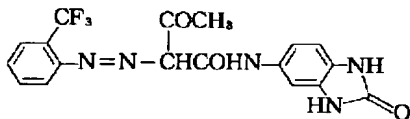
〔式中、aは、重合工程において用いる重合開始剤の濃度(モル/リットル)を表し、bは、単量体成分の濃度(モル/リットル)を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマー

を含む単量体成分を重合する工程によって製造することができる。

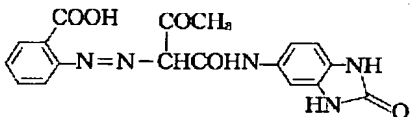
【0044】

【化5】

式(I)



式(II)



〈本発明の顔料含有重合体粒子の製造方法〉本発明の顔料含有重合体粒子は、顔料分散時および水系析出重合反応時のそれぞれにおいて、水系内に存在する界面活性剤の濃度を制御しながら製造される。

(1) 顔料分散工程

臨界ミセル形成濃度(CMC)以上の界面活性剤の存在下で、顔料粒子を水系中に分散させて顔料分散液を調製する。

【0045】ここに、分散方法としては、サンドグライNDER等による機械的攪拌処理、超音波等による音波処理、マントンゴーリン等による加圧分散処理などを挙げることができる。又分散時の温度は少なくとも室温以下に抑えることが好ましい。

【0046】顔料粒子は、一次粒子レベルまで分散させることは困難であるため、通常は、一次粒子が凝集してなる凝集粒子の状態では水系中に分散される。

【0047】分散されている顔料粒子の粒径としては、一次粒子径の10倍以下であることが好ましく、更に好ましくは8倍以下である。

【0048】顔料粒子の粒径が過大である場合には、目的とする小粒径の顔料含有重合体粒子を製造することができなくなり、また、粒径の大きい顔料粒子が反応系外に移行して、顔料と重合体との複合化を十分に達成することができない。

【0049】顔料分散工程において、水系内に存在する界面活性剤の濃度は、臨界ミセル形成濃度(CMC)以上であることが必要である。

【0050】界面活性剤の濃度が臨界ミセル形成濃度(CMC)以上であることによって初めて、0.05~1μm程度の顔料粒子の分散が好適に行われる。

【0051】界面活性剤の臨界ミセル形成濃度(CMC)は常法に従い測定することが可能である。例えば、光散乱法、蒸気圧降下法、表面張力法、色素滴定法、屈折率法、伝導度法等により求めることができる。これら測定法は、「改訂三版 油脂化学便覧」(編者 日本油

化学協会、1990年、九善(株)発行、東京)に記述されている。本発明において、臨界ミセル形成濃度(CMC)は、重合体水性分散液に添加したときの室温における濃度を基準としている。また、界面活性剤の臨界ミセル形成濃度(CMC)は温度、共存イオン、共存有機溶媒等によって異なることが知られているが、本発明においては、添加される水性分散系を基準にして求めた値である。

(2) 希釈工程

10 顔料分散工程によって調製された顔料分散液を、界面活性剤の濃度が臨界ミセル形成濃度(CMC)未満となるまで希釈して希釈分散液を調製する。

(3) 重合工程

希釈工程によって調製された希釈分散液に、単量体成分と重合開始剤とを添加して水系析出重合を行う。

【0052】水系析出重合反応を開始するために用いる重合開始剤としては、水溶性のラジカル重合開始剤、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)およびその塩、2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)塩等のアゾ系化合物；パーオキサイド化合物などを好適に用いることができる。また、上記の重合開始剤と還元剤と組み合わせ、重合活性の大きいレドックス系の重合開始剤として用いてもよい。レドックス系の重合開始剤を用いることにより、低温下での重合反応が可能となり、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0053】水系析出重合の反応系における重合開始剤の濃度は、0.001~0.03モル/リットルとすることが必要であり、好ましくは0.003~0.025モル/リットルである。

【0054】また、重合開始剤の濃度をa(モル/リットル)、単量体成分の濃度をb(モル/リットル)とすると、 a/b の値が0.004~0.10の範囲にあることが必要である。

【0055】重合開始剤の濃度がこれよりも少ないと、ラジカル生成量が少ないため、重合反応が完了せず単量体成分が残存する。一方、重合開始剤の濃度が過大である場合には、ソープフリー重合が起こり、顔料を含有しない重合体が生成し、重合体と有機顔料との相分離が起こるので好ましくない。

【0056】重合反応温度としては、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択してもよいが、通常は50~80℃の範囲とされる。また、常温開始の重合開始剤、例えば、過酸化水素とアスコルビン酸などの還元剤とを組み合わせる重合開始剤を用いることにより、常温下において重合反応させることもできる。

【0057】既述したように、本発明においては、界面活性剤の濃度が臨界ミセル形成濃度(CMC)未満となる状態で水系析出重合反応を行わせる点に特徴を有し

ている。

【0058】本発明の顔料含有重合体粒子は、小さい粒径を持ち、各種の優れた性質を有することから、各種材料の素材として用いることができる。特に、本発明の顔料含有重合体粒子を用いて得られた電子写真用トナー、免疫学的診断試薬用担体は優れた性質を有している。

【0059】以下に、本発明の顔料含有重合体粒子を用いて得られた電子写真用トナーおよび免疫学的診断試薬用担体について説明する。

(1) 電子写真用トナー

本発明の顔料含有重合体粒子を複数個会合、融着させることにより、電子写真用のトナー粒子とすることができる。このようにして得られたトナー粒子は、電子写真用現像剤を構成する材料として優れた諸特性を有するものであり、特に、その粒径分布をシャープにすることができ、しかも、粒径分布の経時的変化も小さくて耐久性に優れている。

【0060】本発明の顔料含有重合体粒子をトナー粒子とする場合、電子写真用トナーとして必要な種々の内添剤および外添剤を添加してもよい。

【0061】トナー粒子に添加される内添剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化処理されたポリエチレン、酸化処理されたポリプロピレン、酸変性処理されたポリエチレン、酸変性処理されたポリプロピレンなどの定着性向上剤；ニグロシン系電子供与性染料、ナフテン酸金属塩、高級脂肪酸金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩、アルキルアミド、金属錯体、フッ素処理活性剤などのプラス帯電性の荷電制御剤；電子受容性有機錯体、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、銅フタロシアニンのスルホンルアミンなどのマイナス帯電性の荷電制御剤などを挙げることができる。これらの内添剤は、単量体成分中に必要量添加することによって、トナー粒子中に導入することができる。

【0062】また、トナー粒子に添加される外添剤としては、疎水性シリカ、酸化チタン、アルミナ並びにこれらの硫化物および窒化物、炭化ケイ素などの無機微粉末からなる流動化剤；ポリフッ化ビニリデン粉末、ポリスチレン粉末、ポリメチルメタクリレート粉末およびポリエチレン微粒子などからなる帯電制御剤；脂肪酸金属塩粉末などからなる滑剤などを挙げることができる。

(2) 免疫学的診断試薬用担体

本発明の顔料含有重合体粒子は、その粒径が小さくかつ均一であること、挟雑物によって粒子表面が汚染されていないことなどから、免疫学的診断試薬用担体として好適である。

【0063】本発明の顔料含有重合体粒子を免疫学的診断試薬用担体として用いる場合には、当該粒子の表面に免疫学的に活性な物質（例えば、抗原、抗体またはレセプタ）を固定する必要がある。

【0064】免疫学的に活性な物質の固定方法には、物理吸着法および化学固定化法が知られている。

【0065】物理吸着法は、免疫学的に活性な物質を疎水性表面に物理的に吸着させて固定する方法であり、顔料含有重合体粒子の製造に際して、例えば、スチレンおよびその誘導体、（メタ）アクリル酸エステルなどを単量体成分として用いることにより、免疫学的に活性な部位〔例えば、(F a b)'〕が吸着しない形で固定化することができる。また、IgGを抗体として用いる場合、Fcフラグメントを消化した(F a b')²またはF a b'を用いることもできる。

【0066】化学的固定化法は、例えば、カルボキシル基、アミノ基、チオール基などを含有する官能基含有モノマーを単量体成分として用い、得られた重合体粒子に、公知の二官能性試薬を用いて免疫学的に活性な物質を反応させて固定化する方法であり、顔料含有重合体粒子の製造に際して、前記官能基含有モノマーを単量体成分の一部として用いることにより固定化することができる。ここに、単量体成分中における官能基含有モノマーの含有割合としては、0.1～15重量%であることが好ましい。

【0067】抗体としては、ポリクローナル抗体、モノクローナル抗体を用いることができるが、凝集試験または凝集阻止試験を行う場合にあっては、ポリクローナル抗体を用いることが好ましい。モノクローナル抗体を用いる場合は、抗原に対する結合部位の異なる数種の抗体を混合して用いることが好ましい。

【0068】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0069】なお、顔料分散液中に分散されている顔料粒子の粒径、得られた顔料含有重合体粒子の粒径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」〔大塚電子(株)製〕を用いて測定した。

【0070】実施例1-A

〈顔料分散液の調製〉C. I. ピグメントイエロー154 (DIC製；KET YELLOW 402)〔式(I)で示される構造を有する化合物〕(一次粒子径100nm) 6.5g、ドデシル硫酸ナトリウム〔CMC=8.1×10⁻³モル/リットル〕1.38g及び脱気イオン交換水200ミリリットルを混和した後、加圧型分散器を用いて有機顔料を分散させ顔料分散液(界面活性剤濃度=2.4×10⁻²モル)を調製した。

【0071】顔料分散液中に分散されている有機顔料粒子は、体積平均粒径d₅₀が0.38μm、粒度分布値が0.27であった。

【0072】〈顔料含有重合体粒子の製造〉温度センサ、窒素導入管および攪拌装置(ディスクタービン型攪拌羽根付き)を装着して内容積500ミリリットル

の円筒型セパラブルフラスコ内に、上記調製方法で調製した顔料分散液 50 ミリリットル、脱気イオン交換水 250 ミリリットル及びスチレン（疎水性モノマー）31.2 g（0.3 モル）を仕込み（モノマー濃度＝1 モル／リットル、界面活性剤濃度＝ 4×10^{-3} モル／リットル）、窒素雰囲気下において、300 rpm の撹拌速度で撹拌しながら加熱した。

【0073】反応系の温度が70℃に達したところで、重合開始剤として過硫酸カリウム0.87 g（重合開始剤濃度0.01 モル／リットル）を添加して重合を開始した。重合反応を7時間にわたって行って本発明の顔料含有重合体粒子を得た。

【0074】得られた顔料含有重合体粒子を透過型顕微鏡（TEM）により観察したところ、有機顔料と重合体との複合化が達成されていることが認められた。

【0075】また、この顔料含有重合体粒子は、その体積平均粒径 d_{50} が0.4 μm 、粒度分布値が0.30であって、粒径が小さく単分散性に優れたものであった。

【0076】実施例1-B

実施例1-Aにおいて、C. I. ピグメントイエロー154に代えて、C. I. ピグメントイエロー151（DIC製；KET YELLOW 416）〔式（II）で示される構造を有する化合物〕（一次粒子径95 nm）を用いた以外は、実施例1-Aと同様にして顔料分散液を調製した。顔料分散液中に分散されている有機顔料粒子は、体積平均粒径 d_{50} が0.30 μm 、粒度分布値が0.23であった。

【0077】次いで、顔料分散液を上記顔料分散液に代えた以外は実施例1-Aと同様にして本発明の顔料含有重合体粒子を得た。

【0078】得られた顔料含有重合体粒子を透過型顕微鏡（TEM）により観察したところ、有機顔料と重合体との複合化が達成されていることが認められた。

【0079】また、この顔料含有重合体粒子は、その体積平均粒径 d_{50} が0.32 μm 、粒度分布値が0.25であって、粒径が小さく単分散性に優れたものであった。

【0080】比較例1-a

実施例1-Aにおいて、顔料分散液の調製時におけるドデシル硫酸ナトリウムの使用量を3.50 g〔界面活性

剤濃度： 6.1×10^{-2} モル／リットル〕と変更した以外は実施例1-Aと同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みたが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化することはできなかった。なお、顔料含有重合体粒子の製造時の界面活性剤濃度は 1.0×10^{-2} モル／リットルであった。

【0081】比較例1-b

実施例1-Aにおいて、顔料含有重合体粒子の製造時における過硫酸カリウムの添加量を3.24 g（重合開始剤濃度0.04 モル／リットル）と変更した以外は実施例1-Aと同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みたが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化することはできなかった。

【0082】比較例1-c

実施例1-Aにおいて、顔料含有重合体粒子の製造時における過硫酸カリウムの添加量を0.06 g（重合開始剤濃度0.0008 モル／リットル）と変更した以外は実施例1-Aと同様にして顔料含有重合体粒子を試みたが、重合反応が完結せず、モノマーが残存していた。

【0083】比較例1-d

実施例1-Aにおいて、顔料含有重合体粒子の製造時におけるスチレンの使用量を104 g〔重合開始剤濃度／単量体成分濃度＝0.003〕に変更した以外は実施例1-Aと同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みたが、重合反応が完結せず、モノマーが残存していた。

【0084】比較例1-e

実施例1-Aにおいて、顔料含有重合体粒子の製造時におけるスチレンの使用量を2.1 g〔重合開始剤濃度／単量体成分濃度＝0.15〕に変更した以外は実施例1-Aと同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みたが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化することはできなかった。

【0085】上記の実施例1-A、実施例1-Bおよび比較例1-a～比較例1-eにおける顔料分散液の調製及び顔料含有重合体粒子の製造の条件、顔料含有重合体粒子の平均粒径および粒度分布値を表1に示す。

【0086】尚、粒度分布値は標準偏差／平均粒径の値である。

【0087】

【表1】

	顔 料 分 散 液				重 合 反 応 系			顔料含有重合体粒子	
	C.I. ピグメント	顔料粒子粒径		界面活性剤	界面活性剤	重合開始剤	[重合開始剤] [単量体成分]	平均粒径 [μm]	粒度分布
		平均粒径 [μm]	粒度分布	濃度 〈希釈前〉 [モル/ℓ]	濃度 〈希釈後〉 [モル/ℓ]	濃度 [モル/ℓ]			
実施例1-A	イエロー154	0.38	0.27	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.01	0.01	0.4	0.30
実施例1-B	イエロー151	0.30	0.23	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.01	0.01	0.32	0.25
比較例1-a	イエロー154	0.38	0.27	6.1×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.01	0.01	複合化せず	
比較例1-b	イエロー154	0.38	0.27	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.04	0.04	複合化せず	
比較例1-c	イエロー154	0.38	0.27	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.0008	0.0008	重合完結せず	
比較例1-d	イエロー154	0.38	0.27	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.01	0.003	重合完結せず	
比較例1-e	イエロー154	0.38	0.27	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.01	0.15	複合化せず	

【0088】実施例2-A

実施例1-Aの顔料含有重合体粒子の製造時において、
単量体成分として、スチレン29.6g（疎水性モノマ
ー、0.28モル）及びメタクリル酸モノマー1.6g
（親水性モノマー、0.02モル）を用いた以外は実施
例1-Aと同様にして本発明の顔料含有重合体粒子を得
た。

【0089】得られた顔料含有重合体粒子を透過型顕微
鏡（TEM）により観察したところ、有機顔料と重合体
との複合化が達成されていることが認められた。

【0090】また、この顔料含有重合体粒子は、その体
積平均粒径 d_{50} が0.43 μm 、粒度分布値が0.29
であって、粒径が小さく単分散性に優れたものであつ
た。

【0091】実施例2-B

実施例2-Aにおいて、C.I.ピグメントイエロー1
54に代えて、C.I.ピグメントイエロー151（D
IC製；KET YELLOW 416）〔式（II）で
示される構造を有する化合物〕（一次粒子径95nm）を
用いた以外は、実施例2-Aと同様にして顔料分散液を
調製した。

【0092】次いで、顔料分散液を上記顔料分散液に代
えた以外は実施例2-Aと同様にして本発明の顔料含有
重合体粒子を得た。

【0093】得られた顔料含有重合体粒子を透過型顕微
鏡（TEM）により観察したところ、有機顔料と重合体
との複合化が達成されていることが認められた。

【0094】また、この顔料含有重合体粒子は、その体
積平均粒径 d_{50} が0.36 μm 、粒度分布値が0.27
であって、粒径が小さく単分散性に優れたものであつ
た。

【0095】比較例2-a

実施例2-Aにおいて、顔料分散液の調製時におけるド

デシル硫酸ナトリウムの使用量を3.50g〔界面活性
剤濃度： 6.1×10^{-2} モル/リットル〕と変更した以
外は実施例2-Aと同様にして顔料含有重合体粒子の製
造を試みたが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じ
て複合化することはできなかった。なお、顔料含有重合
体粒子の製造時の界面活性剤濃度は 1.0×10^{-2} モル
/リットルであった。

【0096】比較例2-b

実施例2-Aにおいて、顔料含有重合体粒子の製造時に
おける過硫酸カリウムの添加量を3.24g（重合開始
剤濃度0.04モル/リットル）と変更した以外は実施
例2-Aと同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試み
たが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化
することはできなかった。

【0097】比較例2-c

実施例2-Aにおいて、顔料含有重合体粒子の製造時に
おける過硫酸カリウムの添加量を0.06g（重合開始
剤濃度0.0008モル/リットル）と変更した以外は
実施例2-Aと同様にして顔料含有重合体粒子の製造を
試みたが、重合反応が完結せず、モノマーが残存してい
た。

【0098】比較例2-d

実施例2-Aにおいて、顔料含有重合体粒子の製造時に
おけるスチレンの使用量を104g〔重合開始剤濃度/
単量体成分濃度=0.003〕に変更した以外は実施例
2-Aと同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みた
が、重合反応が完結せず、モノマーが残存していた。

【0099】比較例2-e

実施例2-Aにおいて、顔料含有重合体粒子の製造時に
おける単量体成分の使用量を2.1g〔重合開始剤濃度
/単量体成分濃度=0.15〕に変更した以外は実施例
2-Aと同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みた
が、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化す

ることはできなかった。

【0100】上記の実施例2-A、実施例2-Bおよび比較例2-a～比較例2-eにおける顔料分散液の調製及び顔料含有重合体粒子の製造の条件、顔料含有重合体*

*粒子の平均粒径および粒度分布値を表2に示す。

【0101】

【表2】

	顔 料 分 散 液				重 合 反 応 系			顔料含有重合体粒子	
	C.I. ピグメント	顔料粒子粒径		界面活性剤	界面活性剤	重合開始剤	[重合開始剤] [単量体成分]	平均粒径 [μm]	粒度分布
		平均粒径 [μm]	粒度分布	濃度 〈希釈前〉 [モル/ℓ]	濃度 〈希釈後〉 [モル/ℓ]	濃度 [モル/ℓ]			
実施例2-A	イエロー154	0.43	0.29	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.01	0.01	0.43	0.29
実施例2-B	イエロー151	0.36	0.27	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.01	0.01	0.36	0.27
比較例2-a	イエロー154	0.43	0.29	6.1×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.01	0.01	複合化せず	
比較例2-b	イエロー154	0.43	0.29	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.04	0.04	複合化せず	
比較例2-c	イエロー154	0.43	0.29	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.0008	0.0008	重合完結せず	
比較例2-d	イエロー154	0.43	0.29	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.01	0.003	重合完結せず	
比較例2-e	イエロー154	0.43	0.29	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.01	0.15	複合化せず	

【0102】実施例3

《現像剤T1、T2の調製》

〈トナーの製造〉実施例1-A、実施例1-Bによって得られた顔料含有重合体粒子の分散液に対し、臨界凝集濃度以上の電解質を添加することで複数個を会合させ、さらに、水に無限溶解する有機溶媒により処理した後十号体量子のガラス転移温度の -5°C から $+5^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱融着し、次いで、乾燥し、解砕してトナー粒子を製造した。

【0103】得られたトナー粒子（以下、トナー1A、トナー1Bという。）の各々100重量部に対し、疎水性シリカ微粒子「R-972」（日本アエロジル社製）を0.5重量部添加し、更に、疎水性酸化チタン微粒子「T-805」（日本アエロジル社製）を1.0重量部、ステアリン酸アルミニウム（滑剤）を0.2重量部添加した。ヘンシェルミキサーにて混合処理することによりイエロートナー粒子（以下、T1、T2という。）を製造した。

【0104】〈キャリアの製造〉体積平均粒径が $45\mu\text{m}$ であるフェライトのコア粒子の表面に、コアに対して2.0重量%となるように、メタクリル酸メチルースチレン共重合体からなる樹脂被覆層を設け樹脂被覆キャリアを製造した。

【0105】〈現像剤の調製〉トナーT1、T2の各々と、上記樹脂被覆キャリアとを、トナー濃度が7重量%となる割合で混合して現像剤T1、T2を調製した。

【0106】《現像剤T3、T4の調製》実施例1-A、実施例1-Bによって得られた顔料含有重合体粒子に代え、実施例2-A、実施例2-Bによって得られた

顔料含有重合体粒子の各々を用いた以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤T3、T4を調整した。

【0107】《現像剤H1の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC.I.ピグメントイエロー17（大日本インキ製；KET Yellow 403）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H1を調整した。

【0108】《現像剤H2の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC.I.ピグメントイエロー12（大日本インキ製；KEY Yellow 406）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H2を調整した。

【0109】《現像剤H3の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC.I.ピグメントイエロー174（Hoechst製；Permanent Yellow GR Y-80）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H3を調整した。

【0110】《現像剤H4の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC.I.ピグメントイエロー74（三菱化成製；Dialight Brilliant Yellow 5GX）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H4を調整した。

【0111】《現像剤H5の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC.I.ピグメントイエロー77（日本化薬製；Kayaset Yellow G）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H5を調整した。

【0112】上記現像剤T1～現像剤T4及び現像剤H

ー 1 ～現像剤 H-5 を使用して画像の出力を行い、下記の評価方法により、①分光反射特性、②分光透過特性、③耐光性、耐退色性、④現像スリーブ、定着ローラーの汚染について評価した。

【0113】なお、画像の出力には、定着装置を、図 1 に示す構成を有する定着装置に変更したコニカ製フルカラー複写機「Konica 9028」を使用した。

【0114】図 1 は変更した定着装置を示すものであって、図 1 において、A は定着ローラー、B は圧着ローラーを示す。定着ローラー A は、直径 60mm の中空アルミローラー 2 の表面に LTV ゴム層 3 が形成されており、中空アルミローラー 2 の中央にはヒーターランプ 1 (ハロゲンランプ、600W) が内蔵されている。また、圧着ローラー B は、直径 60mm の中空アルミローラー 2' の表面に HTV ゴム層 4 が形成されており、中空アルミローラー 2' の中央にはヒーターランプ 1' が内蔵されている。定着ローラー A と圧着ローラー B は互いに接触して配置されており、トナー像を形成した紙片等は、矢印方向に定着ローラー A-圧着ローラー B 間を通り、定着される。

【0115】図 1 において、5 はクリーニングローラー、6 はオイル塗布ローラー、7 はオイル供給ローラー、8 はシリコンオイル貯槽、9 はオイル規制ブレードであり、図 1 に示すように配置されている。

【0116】定着は、上記図 1 に示される装置を使用し、定着ローラー、圧着ローラーの表面温度を共に 150℃とし、普通紙を定着する場合には、定着線速を 160mm/秒、OHP シートを定着する場合には、定着線速を 75mm/秒に設定した。

【0117】〔評価方法〕

①分光反射特性の評価

普通紙上に形成された画像の分光反射率を、マクベス社製分光光度計「CE-700」にて測定し、波長 450nm での反射率 $[R_{450}(\%)]$ 及び波長 650nm での反射率 $[R_{650}(\%)]$ の差 $\Delta R(\%)$ $[\Delta R(\%) = R_{650}(\%) - R_{450}(\%)]$ を求めた。この $\Delta R(\%)$ が 75%以上である場合、良好な分光反射特性を有していると判断できる。

【0118】②分光透過特性の評価

OHP シート上に形成された画像の分光透過率を、マクベス社製分光光度計「CE-7000」にて測定し、波長 450nm での透過率 $[T_{450}(\%)]$ 及び 650nm での透過率 $[T_{650}(\%)]$ の差 $\Delta T(\%)$ $[\Delta T(\%) = T_{650}(\%) - T_{450}(\%)]$ を求めた。この $\Delta T(\%)$ が 80%以上である場合、良好な分光透過特性を有していると判断できる。

【0119】③耐光性、耐退色性の評価

普通紙上に形成された画像にカーボンアーク燈光を 24 時間照射し、照射前後の色度 ($L^*a^*b^*$ 表示における a^*b^* 値) を測定し、照射前後での色度の変化 (Δa^* 、 Δb^*) を下記の定義にて求めた。

【0120】 $\Delta a^* = a^* (\text{照射前}) - a^* (\text{照射後})$

$\Delta b^* = b^* (\text{照射前}) - b^* (\text{照射後})$

【0121】④現像スリーブ、定着ローラーの汚染の評価

10,000 枚複写した後において、現像スリーブの汚染状況を観察し、下記の 3 段階で評価した。

【0122】○：現像スリーブ及び攪拌ローラー等の汚染は見られない

△：現像スリーブ及び攪拌ローラー等に汚染が見られるが、現像剤に搬送量、帯電特性等に問題は生じていない

×：現像スリーブ及び攪拌ローラー等に汚染が見られ、現像剤の搬送量低下、帯電不良等が発生

【0123】又、定着ローラーの汚染によるホットオフセットの発生時期を調べた。得られた評価結果を表 3 に示す。

【0124】

【表 3】

現像剤	分光反射率 ΔR [%]	分光透過率 ΔT [%]	耐光性 Δa^*	耐退色性 Δb^*	各部の汚染	
					現像スリーブ	ホットオフセット
T1	80	86	-1	-4	○	発生せず
T2	82	95	0	-2	○	発生せず
T3	81	83	-2	-7	○	発生せず
T4	82	88	-1	-5	○	発生せず
H1	79	43	+3	-8	×	約4000枚で発生
H2	76	30	-2	-10	×	約2000枚で発生
H3	79	32	0	-9	×	約3000枚で発生
H4	82	47	-6	-25	△	約5000枚で発生
H5	83	92	+8	-84	△	発生せず

【0125】表3の結果から、本発明の顔料含有重合体粒子から得られた本発明のトナー粒子（トナーT1～T4）を含有する現像剤は、分光反射特性、分光透過特 20 性、耐光性、耐退色性、現像スリーブ及び定着ローラー汚染の全ての性能に優れ、安定したイエロー画像を得ることが可能であることがわかる。

【0126】実施例4-A

実施例1-Aで得られた顔料含有重合体粒子を用い、以下に示すようにして免疫学的診断試薬粒子を調製した。

【0127】分画分子量1000のセルロース透析パック内に、実施例1-Aで得られた顔料含有重合体粒子を入れ、純水で24時間透析を行った後、限外濾過装置を用いて固形分濃度が5%となるまで濃縮し、これに緩衝 30 剤および塩化ナトリウムを加え、0.1M、PBS（リン酸塩緩衝液）に懸濁させて分散液を調製した。

【0128】得られた分散液に、抗 α -フェトプロテイン抗体（1g/G分画）を加え、4℃で24時間物理吸着を行った。

【0129】これをポリマー固形分が0.2重量%になるように、0.1M、PBS（pH=7.2）で希釈し、AFP（ α -フェトプロテイン：肝臓癌のマーカーとなる蛋白質）用免疫診断試薬1Aとした。

【0130】精製したヒト α -フェトプロテイン（ダコ 40 社製）（AFP）の1000mg/ミリリットル溶液を母液として、希釈系列1000mg/ミリリットル、500mg/ミリリットル、250mg/ミリリットル、125mg/

g/ミリリットル、62.5mg/ミリリットル、31.25mg/ミリリットル、15.63mg/ミリリットル、7.81mg/ミリリットルを作製した。上記 α -フェトプロテイン溶液25 μ リットルと、AFP用免疫診断試薬1A25 μ リットルとを分取し、マイクロプレート中で混和した後、1時間静置してその凝集像を観察した。対照として「セロディアAFPmono」（富士レビオ製）を用い、常法に従って同様の検液を測定した。結果を後記表4に示す。

【0131】実施例4-B

実施例1-Bで得られた顔料含有重合体粒子を用いたこと以外は実施例4-Aと同様にしてAFP用免疫診断試薬2Aを調製し、実施例4-Aと同様にしてその評価を行った。結果を後記表4に示す。

【0132】実施例4-C

実施例2-Aで得られた顔料含有重合体粒子を用いたこと以外は実施例4-Aと同様にしてAFP用免疫診断試薬3Aを調製し、実施例4-Aと同様にしてその評価を行った。結果を後記表4に示す。

【0133】実施例4-D

実施例2-Bで得られた顔料含有重合体粒子を用いたこと以外は実施例4-Aと同様にしてAFP用免疫診断試薬4Aを調製し、実施例4-Aと同様にしてその評価を行った。結果を後記表4に示す。

【0134】

【表4】

AFP用免疫診断試薬	使用した顔料含有重合体	AFP (mg/ml)							
		1000	500	250	125	62.5	31.25	15.63	7.81
1A	実施例 1-A	+	+	+	+	+	+	+	-
2A	実施例 1-B	+	+	+	+	+	+	+	-
3A	実施例 2-A	+	+	+	+	+	+	+	-
4A	実施例 2-B	+	+	+	+	+	+	+	-
対照検液「セロディア AFP mono」		±	+	+	+	+	+	+	-

表 4 カラー写真感光材料明らかなように、本発明の AFP 用免疫診断試薬 1A～AFP 用免疫診断試薬 4A と比較のセロディア AFP mono は共に、識別感度の下限は 15.63mg/ミリリットルであったが、AFP の濃度が 1000mg/ミリリットルと高い場合には、比較のセロディア AFP mono では凝集像が明瞭に観察できなかったが、本発明のものは、凝集像が明瞭に観察でき、このような欠点を持たないことがわかる。

【0135】このように抗原が過剰に存在する領域で抗原抗体反応が進みにくくなる現象をプロゾーン現象と称しているが、このようになると、抗原（この場合は AFP）が多いにも拘らず、抗原低濃度と判定してしまことになり診断試薬としては問題となる。

【0136】

【発明の効果】本発明の式 (I) 又は (II) で示される構造を有するイエロー顔料を含有する重合体粒子は、イエロー顔料の樹脂への分散性が良好であり、小粒径でかつ粒度分布の狭いものを容易に得ることができる。ま

た、電子写真用トナーの素材として用いた場合、イエロー顔料が樹脂へ良く分散しているため、分光反射特性や分光透過特性が良好で、色重ね時の混色性や投影像の発色性が優れ、しかも、耐光性、耐退色性など耐久性も優れている。また、免疫学的診断試薬用担体として用いた場合、優れた免疫学的診断試薬を得ることができる。

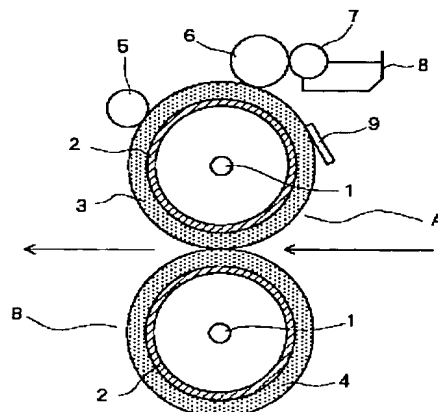
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の評価に使用する定着装置の構成図である。

【符号の説明】

- A 定着ローラー
- B 圧着ローラー
- 1、1' ヒーターランプ
- 2、2' 中空アルミローラー
- 3 ゴム層
- 4 ゴム層
- 5 クリーニングローラー

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

// C 0 7 D 235/26

B